

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-118381

(43)Date of publication of application : 23.05.1988

(51)Int.Cl.

C09D 5/14

(21)Application number : 61-265368

(71)Applicant : CHUGOKU TORYO KK
TOSHIBA SILICONE CO LTD

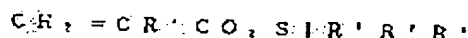
(22)Date of filing : 07.11.1986

(72)Inventor : MASAOKA SHIGERU
TSUBOI MAKOTO
SAITO NOBUHIRO

(54) ANTIFOULING COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled coating preventing aquatic organisms from attaching to underwater construction, fishnets, ship bottoms etc., comprising a copolymer from a specific silicon-contg. (meth)acrylate and (meth)acrylic and/or vinyl monomer (s) each free from silicon and an ultraviolet light absorber.



CONSTITUTION: The objective coating composition comprising (A) a copolymer from (i) a silicon-contg. (meth)acrylate of formula (R¹ is H or CH₃; R², R³ and R⁴ are each 1W18C alkyl, cycloalkyl or phenyl) and (ii) silicon atom-free organic monomers consisting of (meth) acrylic and/or vinyl compound (s) and (B) an ultraviolet light absorber. Preferably, one or more of the R², R³ and R⁴ in the formula is (are) ≥4C alkyl, cycloalkyl or phenyl.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-118381

⑬ Int. Cl. *

C 09 D 5/14

識別記号

P Q J

庁内整理番号

7224-4 J

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 防汚塗料

⑯ 特 願 昭61-265368

⑰ 出 願 昭61(1986)11月7日

⑱ 発 明 者 坂 岡 滋 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内

⑲ 発 明 者 坪 井 誠 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内

⑳ 発 明 者 齊 藤 信 宏 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

㉑ 出 願 人 中国塗料株式会社 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号

㉒ 出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

㉓ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

明 細 書

1. 発明の名称

防汚塗料

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1~18 のアルキル基、シクロアルキル基、またはフェニル基を示す。) で表わされる少なくとも 1 種のケイ素含有 (メタ) アクリレートと、(メタ) アクリル系およびビニル系化合物からなる群より選ばれたケイ素原子を含まない少なくとも 1 種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体および

(B) 紫外線吸収剤

より成ることを特徴とする防汚塗料。

(2) R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも 1 個が炭素数 4 以上のアルキル基、シクロアルキル基、またはフェニル基であることを特徴とする防汚塗料。

(3) R^1 、 R^2 、 R^3 のうち 2 個がメチル基で残余の 1 個が炭素数 6 以上のアルキル基である特許請求の範囲第 2 項記載の防汚塗料。

(4) 共重合体の単量体のうちケイ素含有 (メタ) アクリレートの量が 10~95 重量% である特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項記載の防汚塗料。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、水中構造物、漁網、船底等への水棲生物の付着を阻止するための防汚塗料に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

水中構造物、漁網、船底をはじめ水中で長期間使用する物品には、使用中に水棲生物が付着、繁殖して外観を損ねるばかりでなく、その損傷に影響を与えることがある。

船底の場合においては、水棲生物の付着が船全体の表面粗度の増加につながり、さらには船速が低下するなどの問題が生ずる。また、この付着

特開昭63-118381(2)

く低下する。このほか、バクテリア類の繁殖により水中構造物の腐敗、物性の劣化が起こって著しく寿命が低下する等の莫大な被害を生ずる。

従来より、このような被害を回避するために使用される防汚剤としては、有機塩素系化合物、亜酸化銅、有機スズ化合物等が知られている。

有機スズ化合物や亜酸化銅のような重金属を含有する生理活性物質は、特に優れた防汚効果を有し、漁網や船底用の塗料に必須の成分と考えられている。例えば米国特許第 3,107,473号明細書には、有機スズ化合物を用いた防汚処理剤のなかで「ポリマータイプ」といわれているものが記載されている。この防汚処理剤は、重金属の鹽類に有機スズ含有基を有し、緩アルカリ性の海水中で加水分解されて有機スズ化合物を放出し、防汚効果を発現すると同時に、加水分解された重金属自体も水溶化して海水中に溶解してゆくため、樹脂残渣を残すことなく、常に活性な表面を保つことができる。また特開昭 60-231771号公報には、含有する有機スズ化合物や亜酸化銅等の生理活性

物質の溶出性を促進させる目的で、これに併用する有機スズ含有共重合体の単量体の一部として、加水分解性のシリル(メタ)アクリレート、例えばトリブチルシリルアクリレートやトリフェニルシリル(メタ)アクリレートを用いる方法が記載されている。

しかしながらこれらの防汚処理剤は、保存安定性が悪く、特に亜酸化銅を併用した場合には数日の内にゲル化してしまうという問題があった。しかもこれらの防汚処理剤は、重金属や加水分解性の有機スズ含有基を含有するため、毒性が高く、特に有機スズ化合物は劇毒性が強く、皮膚に触れると炎症を起す等、安全衛生面で問題があるのみならず、海水中への流出による海洋汚染、奇形魚の発生、生態環境による人体への蓄積性等莫大な問題を抱えていた。

このため、特開昭 60-500452号公報には、有機スズ含有共重合体を用いることなく、防汚効果を示す船底塗料が記載されている。この船底塗料は、毒物および自己研磨型ポリマーより構成されてお

り、該ポリマー単量体としてはトリス(4-メチル-2-ペンチン)シリルアクリレートのような加水分解性のシリル(メタ)アクリレートが記載されている。

しかしながらこの船底塗料において、自己研磨型ポリマーは、毒物供給系(delivery system)として働くのみで、これ自身には防汚性能はないため、毒物成分が必須のものである。この船底塗料においても、毒物によって付着した水棲生物を殺すという防汚を果たす基本的な原理は、従来の防汚処理剤と異なっておらず、重大な環境問題を回避することはできなかった。しかも毒物として亜酸化銅を使用した場合には、保存安定性が悪く、数日の内にゲル化してしまうという問題もあった。さらにここに挙げられているトリス(4-メチル-2-ペンチン)シリルアクリレートは、ケイ素原子とアルコキシ基の間およびケイ素原子とエステル結合の間の2種類の結合がいずれも加水分解性をもつので、加水分解により重金属の毒物の溶

出性を促進し、紫外線照射のもとでは容易に解重合を行い、それゆえ直射日光に暴露する環境に用いる場合、とくに熱帯や夏場の様に大量の紫外線を含む日光を浴びる環境下では、短時間のうちに塗膜が脱落して、長期的防汚性を保つことが困難であることが見出された。

また、本発明者らは、先にケイ素含有(メタ)アクリレートと有機単量体との共重合体が、その自己研磨性により、毒物や重金属を併用しなくても優れた防汚性を示すことを見出したが、さらに検討を進めた結果、この共重合体も紫外線の照射量の多い海面近傍部のような場所で使用する場合には、紫外線によって分解しやすくなることが判明した。

〔発明の目的〕

本発明は、重金属や毒物を含有せず、海洋の生態系に悪影響を与えることがなく、優れた防汚性があり、しかもその耐久性の著しい防汚塗料を提供することを目的とする。

特開昭63-118381(3)

本発明者らは、前述のケイ素含有（メタ）アクリレートと有機単量体との共重合体の架外膜による分解が、架外膜吸収剤によって防止され、防汚塗料としての耐久性が著しく増すことを見出して、本発明をなすに至った。

すなわち本発明の防汚塗料は、

(A) 一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、またはフェニル基を示す。) で表わされる少なくとも 1 種のケイ素含有（メタ）アクリレートと、（メタ）アクリル系およびビニル系化合物からなる群より選ばれケイ素原子を含まない少なくとも 1 種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体および

(B) 架外膜吸収剤

より成ることを特徴としている。

本発明に用いられる (A) 成分の共重合体は、ケイ素原子に結合した有機基を選択することによ

で、直鎖状または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基から選ばれるものである。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアリル基等が例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

このようなケイ素含有（メタ）アクリレートとしては、トリメチルシリルアクリレート、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルデシルシリルアクリレート、ジメチルドデシルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、トリブチル

アクリレート等；およびこれらに対応するメタクリレートが例示される。これらのうち、適度な加水分解性をもち、そのことによって防汚塗料の水に対する徐着性を剛硬するには、 R^2 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも 1 個が炭素数 4 以上のものであることが好ましい。さらに、加水分解速度が遅く、架膜の容易なことと、架膜性の良いことでは、ジメチルヘキシルシリル（メタ）アクリレート、ジメチルデシルシリル（メタ）アクリレートのような、 R^2 、 R^2 、 R^3 のうち 2 個がメチル基で残りが炭素数 6 以上の長鎖アルキル基であるものがより優れている。また、水中で制御された加水分解速度をもち、適度の徐着性を得るためには、トリブチルシリル（メタ）アクリレートが好ましい。

(A) 成分の共重合体の一方の出発原料であるケイ素含有（メタ）アクリレートにおいて、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数 1～18 の 1 価の炭化水素基

で、直鎖状または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基から選ばれるものである。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアリル基等が例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

(A) 成分の共重合体の他方の出発原料である有機単量体は、（メタ）アクリル系およびビニル系化合物のうち分子中にケイ素原子を含まないものの中から選ばれる。（メタ）アクリル系化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレ

特開2003-118381(4)

ト、オクチルアクリレート（以上のアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよい）、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリルアミド、アクリルニトリル等；およびこれらに対応するメタクリル化合物が例示され、ビニル系化合物としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルピロリドン等が例示される。

重合は、例えば有機溶剤の存在下で、ケイ素含有（メタ）アクリレートと有機単量体とを混合し、重合開始剤を用いて行われる。

有機溶剤は、重合の制御と反応中のゲルの形成防止のためのものであり、ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル系溶剤；メタノール、エタノールのようなアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶剤；およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系溶剤

が例示される。

有機溶剤の量は、単量体の合計量 100重量部に対して20～ 1,000重量部が好ましく、さらに好ましくは50～ 500重量部である。有機溶剤の量が20重量部未満では反応の制御が困難となり、また

1,000重量部を超えると防汚塗料を形成する際に濃縮工程が必要となる。また、重合中および保存中の加水分解を避けるために、これらの有機溶剤は水分を除去して用いたほうがよい。

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物およびアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が例示される。

重合開始剤の量は、単量体の合計量 100重量部に対して 0.01 ～10重量部が一般であり、好ましくは0.1 ～5 重量部である。

重合条件は特に限定されないが、窒素気流中で行なうことが好ましく、また一般に重合開始剤が有機過酸化物の場合には60～ 120℃、アゾ化合物

の場合には45～ 100℃の温度で行われる。

本発明に用いられる（B）成分の紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイロキシベンゾフェノン、フェニルサリチレート、4-tert-ブチルフェニルサリチレート等のベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類が例示される。

（B）成分の配合量はとくに限定されず、また紫外線吸収剤の種類、共重合体の組成、特にR¹、R²、R³の種類、防汚塗料の使用目的や使用条件によっても異なるが、（A）成分 100重量部に対して0.01～10重量部の範囲が好ましく、0.1～

配合量が0.01重量部未満では紫外線による（A）成分の分解を抑制する効果が十分でなく、10重量部を超えて用いても特に効果が増大せず、かえって塗膜特性に悪影響をおよぼす恐れが生じる。

本発明の防汚塗料は、（A）成分の共重合体と（B）成分の紫外線吸収剤に、さらに必要に応じて顔料、有機溶剤、増粘剤等を配合することによって得られる。防汚処理の対象が水中汚染物、藻類、船底等と多岐にわたるため、配合割合は特に限定できないが、共重合体の配合量が1～80重量％の範囲が好ましい。共重合体の配合量が1重量％未満では塗膜を形成しにくく、また60重量％を超えると見掛け粘度が上がって作業性が低下する。

顔料としては、ベンガラ、チタン白、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのような高水不活性顔料や酸化亜鉛、酸化カルシウムのような極水反応性顔料が例示され、1種でも、また2種以上の併用でも差支えない。

有機溶剤としては、前述した共重合体を得るた

特開昭63-118381(5)

れる。

試料としては、ベントナイト、酸化ポリエチレンおよびアミド化合物が例示される。

〔発明の効果〕

本発明で得られる防汚塗料は、共重合体の潤滑のトリオルガノシリル基が加水分解して親水性を増し、水中で制御された溶解性、すなわち自己溶解性を示すので、環境に影響を及ぼす有機スズ化合物や有機スズ含有共重合体を用いることなく優れた防汚効果を得ることができる。また、耐久性に優れ、熱帯や夏期のように大量の紫外線を含む日光に暴露される箇所に用いても、防汚性を長期間にわたって保持する。

本発明の組成物は、水中構築物、漁網、船底等の水棲生物の付着による汚染を防止するのに有効である。

〔実施例〕

以下本発明を実施例および比較例によって説明する。なお、以下の例中の部は重量部を示す。

(共重合体の合成)

合成例 1

冷却器、攪拌器および温度計を備えた反応容器にキシレン 300部を仕込み、これにジメチルヘキシルシリルメタクリレート 120部、メチルメタクリレート 180部、およびアゾビスイソブチロニトリル 2部を加え、80℃で 8時間加熱攪拌することによって重合を行った。室温に冷却後、酢酸エチル 60部を追加して淡黄色透明の共重合体溶液 V-1を得た。V-1の25℃における粘度は480 cP、固形分濃度は44.8%であった。

合成例 2～7

重合後の有機溶剤の追加を行わない以外は共重合体溶液 V-1と同様にして、第1表に示す有機溶剤、ケイ素含有(メタ)アクリレートおよび反応開始剤から、淡黄色透明の共重合体溶液 V-2～V-7を得た。得られた共重合体溶液の粘度と固形分濃度は第1表に示すとおりである。なお表中の配合量を示す数字は部を表わす。(以下同じ。)

第 1 表

| | | 合 成 例 | | | | | |
|-------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 有機溶剤 | トルエン | 210 | 60 | | | | |
| | キシレン | | 300 | 300 | 300 | 300 | 450 |
| | 酢酸エチル | 210 | | | | | |
| ケイ素含有 | ジメチル- α -オクチルシリルメタクリレート | 90 | | | | | |
| | ジメチルヘキシルシリルアクリレート | | 160 | | | | |
| | トリブチルシリルメタクリレート | | | 144 | | 165 | |
| | ジメチルフェニルシリルメタクリレート | | | | 135 | | |
| 有機溶剤 | ジメチルイソオクチルシリルメタクリレート | | | | | | 150 |
| | メチルメタクリレート | 72 | 140 | 150 | 105 | 135 | 150 |
| 反応開始剤 | ブチルアクリレート | 18 | | | | | |
| | イソブチルアクリレート | | | | 60 | | |
| | アゾビスイソブチロニトリル | 1.2 | 2 | 1.5 | 1.8 | 1.5 | 1.5 |
| 共重合体溶液 | | V-2 | V-3 | V-4 | V-5 | V-6 | V-7 |
| 粘度 (25℃)、cP | | 200 | 1,100 | 600 | 440 | 960 | 230 |
| 固形分濃度、% | | 29.9 | 44.7 | 49.5 | 44.8 | 49.6 | 39.7 |

特開昭63-118381(6)

実施例1～5、比較例1

合成例6で得た共重合体溶液V-6に、第2表に示す配合量で2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンそれぞれ添加して、5種類の防汚塗料を調整した。

また、比較例1として2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンを添加しない防汚塗料を調整した。

これらの塗料をそれぞれ寸法70×150×2mmの硬質ポリ塩化ビニル板に乾燥膜厚が100 μ mになるようにアプリケーションで塗布し、湯水中に設置した回転ドラムに取付け、水深1m(水温25～28℃)のところで流速10ノットで回転させて2週間後の消耗膜厚を測定した。この結果を第2表に示す。この結果から明らかなように、紫外線吸収剤の添加により、共重合体の塗膜が短期間に消耗することを防ぐことができる。

(以下余白)

第2表

| | | 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン (重量%) | 消耗膜厚 (μ m) |
|-----|---|---------------------------------|--------------------|
| | | | |
| 実施例 | 1 | 0.02 | 52 |
| | 2 | 0.05 | 31 |
| | 3 | 0.1 | 12 |
| | 4 | 0.2 | 4 |
| | 5 | 0.5 | 9 |
| 比較例 | 1 | 0 | 61 |

実施例6～15、比較例2～15

合成例1～7で得た共重合体溶液V-1～V-7を用いて第3表に示す配合により、紫外線吸収剤を添加した防汚塗料をそれぞれ調整した。

また、比較例2～15として同様の共重合体溶液を用いて第4表に示す配合により、紫外線吸収剤を用いない防汚塗料をそれぞれ調整した。またこれとは別に、比較例12～15として第5表に示すトリブチルスズメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体(ワニスA、B)および炭素型のビニルを用いて、第6表に示す配合により、それぞれ防汚塗料を調整した。

(以下余白)

第3表

| | | 実施例 | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|------|------|------|-----|------|--|--|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | | | |
| 共重合体溶液 | V-1 | 40 | | | | | | | | | | | | |
| | V-2 | | 50 | | | | | | | | | | | |
| | V-3 | | | 30 | | | | | | | | | | |
| | V-4 | | | | 35 | 60 | | | | | | | | |
| | V-5 | | | | | | 50 | 40 | | | | | | |
| | V-6 | | | | | | | | 35 | 35 | | | | |
| | V-7 | | | | | | | | | | | 40 | | |
| ベンガラ | | 5 | | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | |
| シリカ粉 | | 15 | 8 | 10 | 5 | | | 5 | 5 | | | | | |
| チタン白 | | | | | 5 | 9 | | | 5 | 10 | | | | |
| 酸化亜鉛 | | | 30 | | | 50 | | 30 | | | | | | |
| ベントナイト | | 1 | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | |
| キシレン | | 8 | | 13 | 8 | | 13 | 9 | 8 | 13 | 13 | | | |
| 2,4-ジクロロキシベンゾフェノン | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | | | | | | |
| 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン | | | | | 0.5 | 1 | | | | | | | | |
| 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール | | | | | | | | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.5 | 0.25 | | |

特開昭63-118381(7)

第 4 表

| | | 比較例 | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 共 重 合 体 溶 液 | V-1 | 40 | | | | | | | | | |
| | V-2 | | 50 | | | | | | | | |
| | V-3 | | | 30 | | | | | | | |
| | V-4 | | | | 35 | 60 | | | | | |
| | V-5 | | | | | | 30 | 40 | | | |
| | V-6 | | | | | | | | 35 | 35 | |
| | V-7 | | | | | | | | | | 40 |
| ベンガラ | | 5 | | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| シリカ粉 | | 15 | 8 | 10 | 5 | | | 5 | 5 | | |
| チタン白 | | | | | 5 | 9 | | | 5 | 10 | |
| 酸化亜鉛 | | | 30 | | | 30 | | 30 | | | |
| ベントナイト | | 1 | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| キシレン | | 0 | | 13 | 5 | | 13 | 9 | 8 | 19 | 13 |

第 5 表

| | ワニスA | ワニスB |
|----------------|------|------|
| 固形分 濃度、% | 50 | 50 |
| 固形分中 のスズ量、% | 18.5 | 20 |
| 溶剤 | キシレン | キシレン |

第 6 表

| | 比較例 | | | |
|-------------|-----|----|----|----|
| | 12 | 13 | 14 | 15 |
| ワニスA | 35 | | | |
| ワニスB | | 35 | | |
| ビニル樹脂 | | | 5 | |
| 亜硝酸油ポイル油 | | | | 10 |
| ロジン | | | 10 | 20 |
| 高度化パラフィン | | | 4 | |
| 亜酸化銅 | 40 | 40 | 35 | 20 |
| ベンガラ | 5 | 5 | 10 | 5 |
| シリカ粉 | 5 | 5 | | 10 |
| タルク | | | | 10 |
| チタン白 | 5 | 5 | | |
| 酸化亜鉛 | | | 10 | |
| ベントナイト | 1 | 1 | 1 | 1 |
| メチルイソブチルケトン | | | 15 | |
| キシレン | 9 | 9 | 10 | 24 |

以上のように調整した各防汚塗料を用いて、下記の要領で塗膜の消耗度と水棲生物の付着性の試験を行った。

(塗膜の消耗度)

実施例6～15および比較例2～15の各防汚塗料をそれぞれ70×150×2mmの硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚が200μmになるようにアプリケーションで塗布し、実施例1で用いたものと同様の回転ドラムに取付け、高圧水銀灯照射のもとに、水深1mの海水中でこれを回転10ノットで回転させて、1か月間の消耗膜厚を測定した。その結果は第7表に示すとおりであった。

(以下余白)

第 7 表

| 実施例 | 消耗膜厚 (μm/月) | 比較例 | 消耗膜厚 (μm/月) |
|-----|----------------|-----|----------------|
| 6 | 10 | 2 | 100 |
| 7 | 20 | 3 | 150 |
| 8 | 25 | 4 | 130 |
| 9 | 15 | 5 | >200 |
| 10 | 10 | 6 | >200 |
| 11 | 30 | 7 | 90 |
| 12 | 30 | 8 | 130 |
| 13 | 25 | 9 | 140 |
| 14 | 15 | 10 | 180 |
| 15 | 30 | 11 | 170 |
| | | 12 | 15 |
| | | 13 | 22 |
| | | 14 | 0 |
| | | 15 | 0 |

特開昭63-118381(8)

(水棲生物の付着性)

実施例6～15および比較例2～15の各防汚塗料を、それぞれ寸法 100×300×3mmの鋼板に、乾燥膜厚が100 μ mになるようにアプリケーションで塗布して試料を作成した。これらの試料と無処理の鋼板とを、それぞれ広島県宮島沖の海中の水深50cmのところに垂直に沈め、6カ月ごとに水棲生物の付着した面積比を調べた。その結果は第8表に示すとおりであった。

(以下空白)

第 8 表

| 実施例 | 付着面積比 (%) | | | | 比較例 | 付着面積比 (%) | | | |
|-----|-----------|------|------|------|-----|-----------|------|------|------|
| | 6カ月 | 12カ月 | 18カ月 | 24カ月 | | 6カ月 | 12カ月 | 18カ月 | 24カ月 |
| 6 | 0 | 5 | 10 | 12 | 2 | 0 | 0 | 50 | 100 |
| 7 | 0 | 0 | 5 | 10 | 3 | 0 | 0 | 25 | 100 |
| 8 | 0 | 0 | 5 | 15 | 4 | 0 | 5 | 30 | 70 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 10 | 100 | 100 |
| 10 | 0 | 5 | 10 | 15 | 6 | 0 | 15 | 100 | 100 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 5 | 7 | 0 | 5 | 50 | 80 |
| 12 | 0 | 5 | 10 | 10 | 8 | 0 | 5 | 60 | 90 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 5 | 9 | 0 | 15 | 70 | 70 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 15 | 80 | 100 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 11 | 0 | 5 | 50 | 70 |
| | | | | | 12 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| | | | | | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | 14 | 0 | 5 | 20 | 80 |
| | | | | | 15 | 0 | 10 | 30 | 100 |
| | | | | | 無処理 | 100 | 100 | 100 | 100 |

各試験結果が示すように、本発明の防汚塗料は、長期間において安定した防汚性を発揮する。

出願人 中国塗料株式会社
 出願人 東芝シリコン株式会社
 代理人 弁理士 須山 佐一

特開昭63-118381

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)2月8日

【公開番号】特開昭63-118381

【公開日】昭和63年(1988)5月23日

【年道号数】公開特許公報63-1184

【出願番号】特願昭61-265368

【国際特許分類第5版】

C09D 5/14 PQJ 6904-4J

手続補正書(自発)

平成5年5月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭61-265368号

2. 発明の名称

防汚塗料

3. 補正をする者

出許との関係・特許出願人

中国塗料株式会社

京瓷シリコン株式会社

4. 代理人 甲 101

東京都千代田区神田多町2丁目1番地

神田東山ビル 電話03(3254)1033

(7764)弁護士 須山 修一

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

発明の詳細な説明を以下の通り補正する。

① 明細書第11頁第1段目の「アクリロニトリル」

ル」を「アクリロニトリル」と訂正する。

② 同第20頁第1行目の「比較例2~15」を「比較例2~11、参考例1~4」と訂正する。

③ 同第20頁第8行目の「比較例12~15」を「参考例1~4」と訂正する。

④ 同第23頁の「第6表」を下記の表と差し替える。

(以下余白)

特開昭63-118381

第 6 表

| | 参 考 例 | | | |
|-------------|-------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ワニス A | 25 | | | |
| ワニス B | | 35 | | |
| ビニル樹脂 | | | 5 | |
| 亜麻仁油ポイル油 | | | | 10 |
| ロジン | | | 10 | 20 |
| 塩素化パラフィン | | | 4 | |
| 亜酸化銅 | 40 | 40 | 35 | 20 |
| ベンガラ | 5 | 5 | 10 | 5 |
| シリカ粉 | 5 | 5 | | 10 |
| タルク | | | | 10 |
| チタン白 | 5 | 5 | | |
| 酸化亜鉛 | | | 10 | |
| ベントナイト | 1 | 1 | 3 | 1 |
| メチルイソブチルケトン | | | 15 | |
| キシレン | 9 | 9 | 10 | 24 |

⑤ 同第24頁第5行目の「比較例2～15」を「比較例2～11、さらに参考例1～4」と訂正する。

⑥ 同第24頁第11行目～第12行目の「その結果は……であった。」を「その結果、第7表に示すように、各実施例の防汚塗料による塗膜は、各比較例の防汚塗料によるそれと比べて耐久性に優れ、有機スズ含有量を含む各参考例の防汚塗料と同等の耐久性を示した。ただし、参考例による防汚塗料は、毒性が高く、安全衛生面や環境面等に対して悪影響を及ぼすという欠点を有している。」と訂正する。

⑦ 同第25頁の「第7表」を下記の表と差し替える。

(以下余白)

第 7 表

| 実施例 | 消耗膜厚 (μm /月) | 比較例 | 消耗膜厚 (μm /月) | 参考例 | 消耗膜厚 (μm /月) |
|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|
| 6 | 10 | 2 | 100 | 1 | 15 |
| 7 | 20 | 3 | 150 | 2 | 28 |
| 8 | 25 | 4 | 130 | 3 | 0 |
| 9 | 15 | 5 | >200 | 4 | 8 |
| 10 | 10 | 6 | >200 | | |
| 11 | 30 | 7 | 80 | | |
| 12 | 30 | 8 | 180 | | |
| 13 | 25 | 9 | 140 | | |
| 14 | 15 | 10 | 180 | | |
| 15 | 30 | 11 | 170 | | |

⑧ 同第26頁第2行目の「比較例2～15」を「比較例2～11、さらに参考例1～4」と訂正する。

⑨ 同第26頁第3行目～第4行目の「その結果は……であった。」を「その結果、第8表に示すように、各実施例による防汚塗料は、各比較例による防汚塗料と比べて防汚効果に優れ、有機スズ含有量を含む参考例1、2の防汚塗料と同等の防汚効果を示した。」と訂正する。

⑩ 同第27頁の「第8表」を下記の表と差し替える。

(以下余白)

特開昭63-118381

第 8 表

| | | 特許費率比 (%) | | | | | 付審費率比 (%) | | | | | |
|-------------|----|-----------|------|------|------|-------------|-----------|------|------|------|-----|--|
| | | 6ヵ月 | 12ヵ月 | 18ヵ月 | 24ヵ月 | | 6ヵ月 | 12ヵ月 | 18ヵ月 | 24ヵ月 | | |
| 大 小 肉 | 6 | 0 | 5 | 10 | 10 | 比 較 例 | 2 | 0 | 0 | 50 | 100 | |
| | 7 | 0 | 9 | 5 | 10 | | 3 | 0 | 0 | 25 | 100 | |
| | 8 | 0 | 0 | 5 | 15 | | 4 | 0 | 5 | 30 | 70 | |
| | 9 | 0 | 0 | 0 | 5 | | 5 | 0 | 10 | 100 | 100 | |
| | 10 | 0 | 5 | 10 | 15 | | 6 | 0 | 15 | 100 | 100 | |
| | 11 | 0 | 0 | 0 | 5 | | 7 | 0 | 5 | 50 | 80 | |
| | 12 | 0 | 5 | 10 | 10 | | 8 | 0 | 5 | 80 | 90 | |
| | 13 | 0 | 0 | 0 | 5 | | 9 | 0 | 10 | 70 | 70 | |
| | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 10 | 0 | 15 | 60 | 100 | |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 11 | 0 | 5 | 50 | 70 | |
| | | | | | | | 12 | 0 | 0 | 0 | 5 | |
| | | | | | | | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | | 14 | 0 | 5 | 20 | 80 | |
| | | | | | | | 15 | 0 | 10 | 50 | 100 | |
| | | | | | | | 無処理 | 100 | 100 | 100 | 100 | |

以 上